

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. Februar 2004 (05.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/011373 A2(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01C 3/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008128

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Juli 2003 (24.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 33 931.7 25. Juli 2002 (25.07.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EHRHARDT, Kai,

Rainer [DE/DE]; Völklinger Str. 28, 67063 Ludwigshafen (DE). MÜLLER-EVERSBUSCH, Mayke [DE/DE]; Windeckstr. 18, 68163 Mannheim (DE). STAPF, Dieter [DE/BE]; Leemptweg 47, B-2930 Brasschaat (BE).

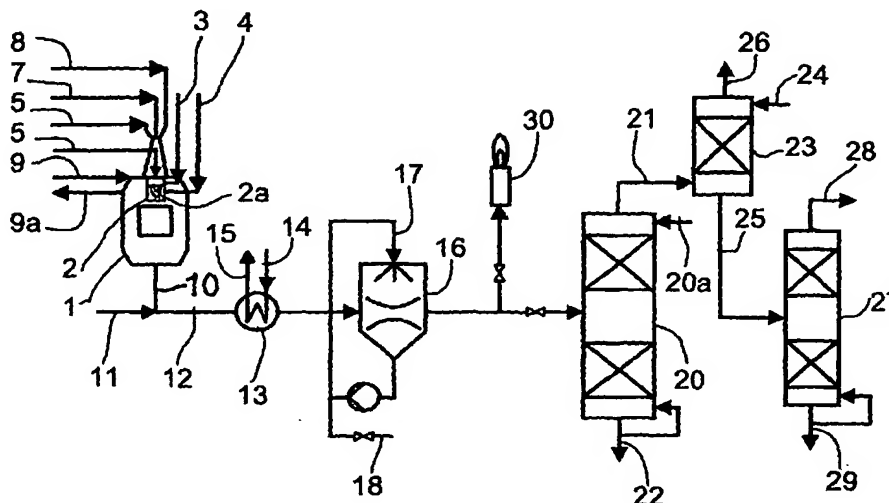
(74) Anwalt: ISENBRUCK BÖSL HÖRSCHLER WICH-
MANN HUHN; Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165
Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF HYDROCYANIC ACID BY OXIDATION OF NITROGEN-CONTAINING HYDROCARBONS IN A FLAME

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CYANWASSERSTOFF DURCH OXIDATION STICKSTOFFHALTIGER KOHLENWASSERSTOFFE IN EINER FLAMME

(57) Abstract: A method for the production of hydrocyanic acid by autothermic, non-catalyzed oxidation of one or several nitrogen-containing hydrocarbons or a nitrogen-containing hydrocarbon mixture, wherein the nitrogen-containing hydrocarbons, an oxygen-containing gas, optionally a gas containing nitrogen oxides, optionally water, optionally ammonia, and, optionally other gas components, which behave in a substantially inert manner are placed in a flame reaction zone, are reacted in the flame reaction zone and post-reaction zone at a temperature of 1000 - 1800 °C during a reaction time of 0.03 - 0,3 s to form a cracked gas containing at least the components hydrocyanic acid, carbon oxides, hydrogen, water, ammonia, nitrogen, light hydrocarbons and, optionally, other cracked gas components, whereby the atomic C/N ratio in the reaction zones is 1 - 7 and the atomic excess air coefficient α is < 0,6, the cracked gas is cooled and separated.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



(84) **Bestimmungsstaaten** (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff durch autotherme, nicht-katalytische Oxidation von einem oder mehreren stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen oder einem stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffgemisch, bei dem die stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe, ein sauerstoffhaltiges Gas, gegebenenfalls Ammoniak, gegebenenfalls Wasser, gegebenenfalls ein Stickoxide enthaltendes Gas und gegebenenfalls weitere, sich im wesentlichen inert verhaltende Einsatzgasbestandteile in eine Flammreaktionszone eingebracht werden, in der Flammreaktionszone und einer Nachreaktionszone bei einer Temperatur von 1000 bis 1800 °C während einer Reaktionszeit von 0,03 bis 0,3 s zu einem Spaltgas enthaltend mindestens die Bestandteile Cyanwasserstoff, Kohlenstoffoxide, Wasserstoff, Wasser, Ammoniak, Stickstoff, leichte Kohlenwasserstoffe und gegebenenfalls weitere Spaltgasbestandteile reagieren, wobei das atomare C/N-Verhältnis in den Reaktionszonen von 1 bis 7 beträgt und die atomare Luftzahl $\lambda_{\text{sto}} < 0,6$ ist, das Spaltgas abgekühlt und aufgetrennt wird.

5 **Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff durch Oxidation stickstoffhaltiger Kohlenwasserstoffe in einer Flamme**

10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff durch autotherme, nicht-katalytische Oxidation stickstoffhaltiger Kohlenwasserstoffe in einer Flamme.

Bei der Herstellung von stickstoffhaltigen Grundchemikalien wie Acrylnitril, Adipodinitril
15 oder Isocyanaten fallen zum Teil stickstoffhaltige Nebenprodukte an, die nicht weiter stofflich verwertet werden können, da beispielsweise ihre Isolierung zu aufwendig wäre oder es keine wirtschaftlich sinnvolle, direkte stoffliche Verwertungsmöglichkeit gibt. Häufig fallen solche Nebenprodukte in Form komplexer Stoffgemische als Destillationsrückstände an. Solche Rückstände werden bisher beispielsweise entsorgt,
20 indem sie verbrannt werden, oder indem sie in Vergasungsprozessen vollständig in brennbares Gas umgewandelt werden, das anschließend thermisch verwertet wird, beispielsweise in Gasmotoren oder Gasturbinen zur Erzeugung elektrischer Energie und von Heizwärme.

25 M. Schingnitz und J. Görz beschreiben in Umwelt, Band 29 (1999), Nr. 9 die Vergasung von Brennstoffen, Reststoffen und Abfallstoffen durch Flugstromvergasung.

Es ist bekannt, durch Verbrennung von Gemischen niederer aliphatischer Kohlenwasserstoffe, Ammoniak und Sauerstoff in einer Flamme Cyanwasserstoff zu
30 erzeugen. Ferner ist bekannt, Acetonitril als leichten stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoff katalytisch zu oxidieren, wobei Cyanwasserstoff erhalten wird.

Aus US 2,596,421 ist die Flammsynthese von Cyanwasserstoff aus Ammoniak, Sauerstoff und leichten Kohlenwasserstoffen mit maximal 6 C-Atomen bekannt. Für die
35 Durchführung der Flammsynthese werden drei verschiedene laminare Brenner vorgeschlagen.

In DE-B 1 159 409 wird die Herstellung von Cyanwasserstoff durch nicht-katalytische, autotherme Verbrennung von gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 6 C-Atomen, Ammoniak und Sauerstoff und Abkühlung der umgesetzten Gase unmittelbar nach Austritt aus der Verbrennungszone beschrieben. Die Verbrennung erfolgt in einer turbulenten Flamme.

US 4,981,670 beschreibt die Herstellung von Cyanwasserstoff durch katalytische Oxidation von Acetonitril an einem Oxidations-/Amoxidationskatalysator in einem Fließbettreaktor.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur stofflichen Verwertung von Rückständen, die organisch gebundenen Stickstoff enthalten, bereitzustellen.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff durch autotherme, nicht-katalytische Oxidation von einem oder mehreren stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen oder einem stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffgemisch, bei dem die stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe, ein sauerstoffhaltiges Gas, gegebenenfalls Ammoniak, gegebenenfalls Wasser, gegebenenfalls ein Stickoxide enthaltendes Gas und gegebenenfalls weitere, sich im wesentlichen inert verhaltende Einsatzgasbestandteile in eine Flammreaktionszone eingebracht werden, in der Flammreaktionszone und einer Nachreaktionszone bei einer Temperatur von 1000 bis 1800 °C während einer Reaktionszeit von 0,03 bis 0,3 s zu einem Spaltgas, enthaltend mindestens die Bestandteile Cyanwasserstoff, Kohlenstoffoxide, Wasserstoff, Wasser, Ammoniak, Stickstoff, leichte Kohlenwasserstoffe und gegebenenfalls weitere Spaltgasbestandteile reagieren, wobei das atomare C/N-Verhältnis in den Reaktionszonen von 1 bis 7 beträgt und die atomare Luftzahl $\lambda_{\text{ato}} < 0,6$ ist, das Spaltgas abgekühlt und aufgetrennt wird.

Die Flammreaktionszone ist die Reaktionszone, in der typischerweise ca. 95 % Brennstoff oder Oxidator umgesetzt werden. Die Flammreaktionszone ist durch Lichtemissionen im sichtbaren Bereich gekennzeichnet und ist ohne weiteres optisch detektierbar. Es schließt sich erfindungsgemäß eine Nachreaktionszone an.

Die autotherme, nicht-katalytische Oxidation der stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe kann in Gegenwart oder in Abwesenheit von zusätzlich in die Flamme eingebrachtem Ammoniak durchgeführt werden. Durch den Zusatz von Ammoniak kann ein bestimmtes C/N-Verhältnis in dem Reaktionsgemisch eingestellt werden.

Um eine befriedigende HCN-Ausbeute zu erreichen, sollte das atomare C/N-Verhältnis in der Flamme von 1 bis 7 betragen. Ist das atomare C/N-Verhältnis in dem oder den eingesetzten stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen > 7 , so ist im allgemeinen der Zusatz von Ammoniak erforderlich, um das C/N-Verhältnis auf einen Wert kleiner oder gleich 7 abzusenken. Liegt das atomare C/N-Verhältnis der eingesetzten stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe im Bereich von 5 bis 7, so wird vorzugsweise Ammoniak zugesetzt, um das C/N-Verhältnis weiter abzusenken. Liegt das atomare C/N-Verhältnis der eingesetzten stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe im Bereich von 1 bis 5, können auch ohne Zusatz von Ammoniak gute HCN-Ausbeuten erzielt werden. Besonders bevorzugt liegt das atomare C/N-Verhältnis im Bereich von 2 bis 4, da dann eine hohe Cyanwasserstoff-Ausbeute bezüglich des in dem Brennstoffgemisch gebundenen Stickstoff und Kohlenstoff und eine hohe Cyanwasserstoff-Konzentration in dem Spaltgas erzielt wird.

Das atomare C/N-Verhältnis ist das Verhältnis des in den Einsatzkohlenwasserstoffen gebundenen Gesamtkohlenstoffs zu dem in den Einsatzkohlenwasserstoffen und gegebenenfalls in dem zugesetzten Ammoniak und in zugesetzten Stickoxiden (NO , NO_2 ; N_2O wird nicht berücksichtigt) gebundenen Gesamtstickstoff ohne Berücksichtigung des mit dem sauerstoffhaltigen Gas, beispielsweise Luft, eingebrachten molekularen Stickstoffs. In den Gesamtkohlenstoff zur Berechnung des C/N-Verhältnisses geht solcher Kohlenstoff jedoch nicht ein, der direkt an Sauerstoff gebunden ist, wie in Methanol oder Formaldehyd. Entsprechend wird im Falle von Ethanol nur der Methyl-Kohlenstoff berücksichtigt.

Geeignete stickstoffhaltige Einsatzkohlenwasserstoffe können bestimmte wohldefinierte Verbindungen wie Acetonitril, Propionitril, Adiponitril oder Methylglutaronitril sein. Geeignete stickstoffhaltige Einsatzkohlenwasserstoffe können aber auch komplexe stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffgemische sein. Derartige Kohlenwasserstoffgemische fallen beispielsweise bei der Herstellung definierter stickstoffhaltiger Verbindungen als Rückstände, beispielsweise als Destillationsrückstände an. Beispiele sind bei der Herstellung von Adipodintril, Acrylnitril, Anilin oder Isocyanaten anfallende stickstoffhaltige Rückstände. Beispiele sind ferner Raffinerierückstände. Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere geeignet, derartige Rückstände einer wirtschaftlichen stofflichen Verwertung zuzuführen.

Grundsätzlich ist das erfindungsgemäße Verfahren auch geeignet, stickstofffreie Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, die als Rückstände anfallen, stofflich zu verwerten. Solche Kohlenwasserstoffe sind vorzugsweise sauerstoffarme Kohlenwasserstoffe, beispielsweise verunreinigte Lösungsmittel wie THF oder Hexan.

5

Das in die Flamme eingebrachte, die Verbrennung unterhaltende sauerstoffhaltige Gas kann beispielsweise reiner Sauerstoff, mit Sauerstoff angereicherte Luft oder Luft sein. Bevorzugt wird als sauerstoffhaltiges Gas technischer Sauerstoff eingesetzt. Durch die Verwendung von nahezu reinem Sauerstoff wird eine möglichst hohe Cyanwasserstoffkonzentration im Spaltgas erzielt, da keine großen Mengen an Inertgasen wie molekularer Stickstoff in das Gasgemisch eingebracht werden. Dies erleichtert die Aufarbeitung des Spaltgases und verbessert die thermische Verwertbarkeit des nach der Cyanwasserstoffabtrennung verbleibenden Restspaltgases.

10

15

Für die Cyanwasserstoff-Ausbeute des erfindungsgemäßen Verfahrens ist wesentlich, dass die atomare Luftzahl $\lambda_{\text{ato}} < 0,6$ beträgt. Wesentlich für die Cyanwasserstoff-Ausbeute ist ferner, dass die Temperatur in der Flamme im Bereich von 1000 bis 1800 °C liegt. Es wurde gefunden, dass chemisch gebundener Stickstoff in fetten, das heißt sauerstoffarmen Verbrennungsgemischen und bei hohen Temperaturen hauptsächlich zu Cyanwasserstoff reagiert. Eine Temperatur in dem angegebenen Bereich und eine atomare Luftzahl $\lambda_{\text{ato}} < 0,6$ führen ferner dazu, dass in dem die Flammreaktionszone verlassenden Produktgasgemisch leichte Kohlenwasserstoffe wie Methan, Ethylen und Acetylen vorliegen. Die Gegenwart dieser Kohlenwasserstoffe in der Nachreaktionszone wirkt dem Cyanwasserstoff-Abbau in der Nachreaktionszone entgegen.

20

25

Die atomare Luftzahl ist wie folgt definiert:

$$\lambda_{\text{ato}} = [\text{O}] / ([\text{H}]/2 + 2 \times [\text{C}])$$

30

Darin bedeuten [O], [H] und [C] den in dem Verbrennungsgemisch insgesamt enthaltenen, gebundenen oder freien Sauerstoff, Wasserstoff bzw. Kohlenstoff.

35

Die Temperatur in der Flamme kann über die Sauerstoffzufuhr geregelt werden. Eine Erhöhung der Zufuhr an molekularem Sauerstoff bewirkt auch eine Erhöhung der Flammtemperatur. Die Flammtemperatur kann ferner durch Zugabe von Wasser geregelt werden. Wasserzugabe bewirkt einerseits eine Abkühlung, erhöht andererseits aber auch

das Sauerstoffangebot in der Flamme und damit die atomare Luftzahl. Dadurch wird unerwünschter Rußbildung entgegengewirkt.

5 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Wasser in die Flamme eingebracht. Wasser kann dampfförmig oder in flüssiger Form, beispielsweise als Kohlenwasserstoff/Wasser-Emulsion, in die Flamme eingebracht werden. Eine besonders gute Abkühlung wird - wegen der hohen Verdampfungsenthalpie von Wasser - erzielt, wenn Wasser in flüssiger Form in die Flamme eingebracht wird.

10 Die Temperatur in der Flamme kann auch durch Zugabe von sich in der Flamme weitgehend inert verhaltenden Gasen geregelt werden, die als thermischer Ballast wirken und somit eine Abkühlung bewirken.

15 In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden sich im wesentlichen inert verhaltende weitere Einsatzgasbestandteile in die Flamme eingebracht. Derartige Einsatzgasbestandteile sind beispielsweise Kohlenstoffoxide (CO und CO_2), molekularer Wasserstoff oder Stickstoff. Im wesentlichen sich inert verhaltende Einsatzgasbestandteile sind solche, die sich bezüglich der Cyanwasserstoff-Bildung im wesentlichen inert verhalten, also an den zur Cyanwasserstoff-Bildung führenden
20 Reaktionen nicht beteiligt sind.

Die Temperatur in der Flamme beträgt vorzugsweise von 1200 bis 1400 °C.

25 Zusätzlich zu den genannten Gasen können Stickoxide, d. h. Stickstoffmonoxid oder Stickstoffdioxid enthaltende Gase in die Flamme eingebracht werden. Stickoxide werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren mit hoher Ausbeute ebenfalls in Cyanwasserstoff überführt. So erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren auch die stoffliche Verwertung von Stickstoffoxiden enthaltenden Abgasen, beispielsweise aus der Salpetersäureherstellung.

30 Wesentlich für die Cyanwasserstoff-Ausbeute des erfindungsgemäßen Verfahrens ist ferner, dass die Verweilzeit des Reaktionsgasgemischs bei der Verbrennungstemperatur von 1000 bis 1800 °C im Bereich von 0,03 bis 0,3 s liegt. Es wurde gefunden, dass eine längere Verweilzeit und/oder höhere Temperaturen zu einem signifikanten Abbau von bereits gebildetem Cyanwasserstoff führt. Bei einer kürzeren Verweilzeit und/oder
35 niedrigeren Temperaturen ist der erzielte Umsatz hingegen unzureichend. Beides wirkt sich ausbeutemindernd aus. Eine bestimmte Verweilzeit in dem genannten

Temperaturbereich kann durch rasche Abkühlung des bei der Verbrennung gebildeten Spaltgases eingestellt werden.

Der oder die stickstoffhaltigen Einsatzkohlenwasserstoffe können in flüssiger Form oder gasförmig in die Flamme eingebracht werden.

Die Einsatzkohlenwasserstoffe können in flüssiger Form in die Flamme eingebracht werden. Die Einbringung der Kohlenwasserstoffe in flüssiger Form erfolgt vorzugsweise durch Zerstäuben der Kohlenwasserstoffe zu feinen Flüssigkeitstropfen, vorzugsweise mit einem mittleren Tropfendurchmesser von $< 100 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt $< 50 \mu\text{m}$, insbesondere $< 20 \mu\text{m}$. Unter mittlerem Tropfendurchmesser wird vorliegend der dem Fachmann bekannte Sauterdurchmesser d_{32} verstanden, der die volumenspezifische Oberfläche charakterisiert. Durch eine möglichst kleine Tropfengröße wird sichergestellt, dass die Zeit, die die Flüssigkeitstropfen bis zur vollständigen Verdampfung benötigen, klein gegenüber der Reaktionszeit ist, so dass die Verdampfung quasi instantan stattfindet. Typischer Weise benötigt ein $200 \mu\text{m}$ großer Kohlenwasserstofftropfen ca. 50 ms bis zur vollständigen Verdampfung, was bereits in der Größenordnung der Reaktionszeit liegt. Die ersten verdampften Kohlenwasserstoffmoleküle finden also auch bei im zeitlichen Mittel fetten Verbrennungsbedingungen ein großes Sauerstoffangebot, also magere Verbrennungsbedingungen vor. Magere Verbrennungsbedingungen mindern jedoch die Cyanwasserstoff-Ausbeute. Große Kohlenwasserstofftropfen können sogar die Flamme durchstoßen.

Die Zerstäubung der Einsatzkohlenwasserstoffe kann mittels einer Einstoffdüse oder unter Einsatz eines Zerstäuberhilfsmediums mittels einer Zweistoffdüse erfolgen. Feinste Zerstäubung wird häufig unter Einsatz eines Zerstäuberhilfsmediums erzielt. Als Zerstäuberhilfsmedium können das eingesetzte sauerstoffhaltige Gas und/oder weitere in die Flamme einzubringende Gasbestandteile des Reaktionsgasgemischs wie Ammoniak oder Wasserdampf fungieren.

Es ist auch möglich, sofern die zusätzliche Einspeisung von Wasser - beispielsweise zur Regelung der Flammtemperatur und/oder zur Erhöhung des Sauerstoffangebots - vorgesehen ist, den stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoff als wässrige Emulsion in die Flamme einzubringen. Durch die Gegenwart von Wasser findet eine Nachzerstäubung der Flüssigkeitstropfen in der Flamme statt. Diese wird durch spontane Verdampfung der emulgierten Wassertröpfchen bewirkt. Dadurch wird feinste Zerstäubung ermöglicht.

Der oder die stickstoffhaltigen Einsatzkohlenwasserstoffe können gasförmig in die Flamme eingebracht werden. Die stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe können vorverdampft werden, anschließend mit weiteren Einsatzgasbestandteilen vorgemischt werden und als Gasgemisch in die Flamme eingebracht werden. Weitere Einsatzgasbestandteile, mit denen die vorverdampften Kohlenwasserstoffe vorgemischt werden, sind insbesondere das sauerstoffhaltige Gas und gegebenenfalls Ammoniak, aber auch Wasserdampf und weitere, sich inert verhaltende Gasbestandteile wie molekularer Wasserstoff und Kohlenstoffoxide. Der oder die Einsatzkohlenwasserstoffe können auch nur teilweise vorverdampft werden und/oder mit nur einem Teil der weiteren Einsatzgasbestandteile vorgemischt werden.

Bevorzugt ist eine Brennerkonstruktion, mit der eine möglichst rückvermischungsfreie Strömung realisiert wird, da durch Rückvermischung die Cyanwasserstoff-Ausbeute vermindert wird. In der Regel herrscht in der Flammreaktionszone und der Nachreaktionszone eine turbulente Strömung vor.

Es wird ein Spaltgas erhalten, das mindestens die Bestandteile Cyanwasserstoff, Kohlenstoffoxide, Wasserstoff, Wasser, Ammoniak, Stickstoff und leichte Kohlenwasserstoffe enthält. Darüber hinaus kann das Spaltgas weitere Bestandteile wie Stickstoffmonoxid oder Isocyanensäure enthalten.

Eine typische Spaltgaszusammensetzung enthält als Hauptbestandteile Cyanwasserstoff, Ammoniak, Stickstoff, Wasserdampf, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff und als Nebenbestandteile Methan, Ethylen und Acetylen sowie in Spuren Stickstoffmonoxid und Isocyanensäure.

Die Auftrennung eines Spaltgases, das mindestens die Bestandteile Cyanwasserstoff, Kohlenstoffoxide, Wasserstoff, Wasser und Ammoniak enthält, umfasst vorzugsweise die Schritte

- (i) Abkühlung des Spaltgases auf eine Temperatur $< 300\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- (ii) Abtrennung von Ammoniak als Ammoniumsulfat oder Ammoniumphosphat durch Gaswäsche, wobei ein an Ammoniak angereichertes Spaltgas erhalten wird;
- (iii) Abtrennung von Cyanwasserstoff als wässrige Cyanwasserstoff-Lösung, wobei ein an Cyanwasserstoff angereichertes Restspaltgas erhalten wird;

- (iv) Gewinnung von Cyanwasserstoff aus der wässrigen Cyanwasserstoff-Lösung durch Destillation;
- (v) gegebenenfalls teilweise Rückführung des Restspaltgases in die Flammreaktionszone.

5

Die Abkühlung des Spaltgases kann in mehreren Stufen erfolgen. Beispielsweise kann in einer ersten Stufe durch Einsprühen von Wasser in das heiße Spaltgas eine sehr schnelle Abkühlung auf ca. 800 °C erfolgen. In einer zweiten Stufe kann das heiße Spaltgas in einem Dampferzeuger auf ca. 300 °C abgekühlt werden. In einer dritten Stufe kann das Spaltgas durch Einsprühen von Öl auf ca. 200 °C abgekühlt werden. Dabei werden während der Verbrennung gebildeter Ruß und Rußvorläufer (polycyclische Kohlenwasserstoffe) in dem Öl suspendiert bzw. gelöst und so aus dem Spaltgas herausgewaschen.

10

- 15 Die Abtrennung von Ammoniak kann durch Gaswäsche mit Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Monoammoniumphosphatlösung erfolgen, wobei Ammoniak als Ammoniumsulfat oder Ammoniumphosphat abgetrennt wird. Dabei wird ein an Ammoniak abgereichertes Spaltgas erhalten, vorzugsweise wird ein ammoniakfreies Spaltgas erhalten. Wird Ammoniak als Ammoniumphosphat abgetrennt, so kann Ammoniak aus der wässrigen Lösung mit Dampf freigestrippt und in die Flamme recycelt werden. Die zurückgewonnene Ammoniummonophosphatlösung kann in die Gaswäsche zurückgeführt werden.

20

- Die Abtrennung von Cyanwasserstoff kann durch Kondensation von Cyanwasserstoff und Wasserdampf aus dem Spaltgas oder durch Absorption in kaltem Wasser erfolgen, wobei eine wässrige Cyanwasserstofflösung erhalten wird. Aus der wässrigen Cyanwasserstofflösung kann durch Destillation im wesentlichen wasserfreier Cyanwasserstoff gewonnen werden.

25

- 30 Es verbleibt ein an Cyanwasserstoff abgereichertes, vorzugsweise ein im wesentlichen cyanwasserstofffreies Restspaltgas, das beispielsweise noch Kohlenstoffoxide und molekularen Wasserstoff sowie in geringen Mengen Nebenbestandteile wie Methan, Ethylen und Acetylen enthält. Das Restspaltgas kann als thermischer Ballast zumindest teilweise in die Flamme zurückgeführt werden. Das Restspaltgas kann ferner thermisch verwertet werden.

35

Die Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die Zeichnungen näher erläutert.

Figur 1 zeigt ein Verfahrensschema einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens. Der im ganzen mit 1 bezeichnete Reaktor umfasst einen Brenner 2 mit einer Brennerflamme 2a und Zuleitungen 3 bis 8. Über die Zuleitungen 3 und 4 werden Erdgas und Luft zum Betrieb eines Zündbrenners und zum Warmfahren des Reaktors eingebracht. Über Zuleitungen 5, 6, 7 und 8 werden stickstoffhaltiger Flüssigrückstand, Sauerstoff, Ammoniak bzw. Wasserdampf eingebracht. Über Zuleitung 9 und die Ableitung 9a wird der Reaktor mit Kühlwasser versorgt. Die erhaltenen heißen Spaltgase 10 werden durch Einsprühen von Wasser 11 in das heiße Spaltgas in einer Leitung 12 mit erweitertem Leitungsquerschnitt schnell auf ca. 800 °C abgekühlt. Das so vorgekühlte Spaltgas wird einem Dampferzeuger 13 mit Wasserzuleitung 14 und Dampfableitung 15 zugeleitet und dort auf ca. 300 °C abgekühlt. In dem Venturi-Wäscher 16 wird das Spaltgas schließlich durch Einsprühen von Quench-Öl 17 auf ca. 200 °C abgekühlt, wobei rußhaltiges Öl 18 anfällt. Zur Abtrennung von Ammoniak wird das abgekühlte Spaltgas 19 einer Trennkolonne 20 mit Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Monoammoniumphosphatlösung 20a gewaschen, wobei Ammoniak als Ammoniumsulfat oder Ammoniumphosphat abgetrennt wird. Am Kolonnenkopf wird ein ammoniakfreies Spaltgas 21, am Kolonnensumpf eine wässrige Lösung 22 von Ammoniumphosphat- oder Ammoniumsulfat erhalten. Zur Abtrennung von Cyanwasserstoff wird das ammoniakfreie Spaltgas 21 einer weiteren Trennkolonne 23 zugeleitet, in der Cyanwasserstoff aus dem Spaltgas in kaltem Wasser 24 absorbiert wird. Am Kolonnensumpf wird eine wässrige Cyanwasserstofflösung 25, am Kolonnenkopf ein im wesentlichen cyanwasserstofffreies Restspaltgas 26 erhalten, das beispielsweise als Synthesegas verwendet werden kann. Die wässrige Cyanwasserstofflösung 25 wird einer weiteren Trennkolonne 27 zugeleitet und dort in im wesentlichen wasserfreien Cyanwasserstoff 28 als Kopfprodukt und Wasser 29 als Sumpfprodukt aufgetrennt. Für Notfälle sowie für die An- und Abfahr-Vorgänge ist ferner eine übliche Fackel 30 vorgesehen.

Es verbleibt ein an Cyanwasserstoff abgereichertes, vorzugsweise ein im wesentlichen cyanwasserstofffreies Restspaltgas 26, das beispielsweise noch Kohlenstoffoxide und molekularen Wasserstoff sowie in geringen Mengen Nebenbestandteile wie Methan, Ethylen und Acetylen enthält. Das Restspaltgas kann als thermischer Ballast zumindest teilweise in die Flamme zurückgeführt werden. Das Restspaltgas kann ferner thermisch verwertet werden.

Figur 2a zeigt einen Schnitt durch einen in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Erzeugung einer Flammreaktionszone eingesetzten Brenner. Der im Ganzen mit 39 bezeichnete Brenner, der in einem Brennkammerdeckel 40 verankert ist, umfasst, in einen Brennerstein 41 eingelassen, einen Zündbrenner 31 mit einer Luftzuleitung 32 und einer Erdgaszuleitung 33 mit entsprechenden Öffnungen 32a bzw. 33a, eine Mehrzahl von Gaszuleitungen 34 für Inertgase und in diesen konzentrisch angeordnete Gaszuleitungen 35 für Ammoniak mit entsprechenden Öffnungen 34a bzw. 35a, sowie eine Mehrzahl von Zweistoffdüsen 36 mit Zuleitungen 37 für Sauerstoff und in diesen konzentrisch angeordneten Zuleitungen 38 für stickstoffhaltige Flüssigrückstände mit entsprechenden Öffnungen 37a bzw. Ringspalt-Öffnungen 38a.

Figur 2b zeigt eine Aufsicht auf den Brenner mit den Öffnungen 32a bis 38a.

Figur 3 zeigt einen Schnitt durch einen in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Reaktor. An den in den Brennerdeckel 40 eingelassenen (vereinfacht dargestellten) Brenner 39 schließt sich die zylinderförmige Brennkammer 42 mit dem Durchmesser D und der Länge L an, die durch die Hochtemperaturisolierung 43 (beispielsweise aus Al_2O_3 und SiO_2) begrenzt wird. Die Hochtemperaturisolierung 43 ist von der Hinterisolierung 44 und dem Stahlmantel 45 umgeben. Dieser ist über Flansche 46 und Dichtungen 47 mit dem Brennerdeckel 40 verbunden. Durch die Geometrie der Brennkammer wird eine rückvermischungsarme Kolbenströmung realisiert.

Beispiel

In einer Laboranlage wird die autotherme, nicht-katalytische partielle Oxidation von Acetonitril untersucht, das als einfache Modellsubstanz für hoch stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffe dient. Die Laboranlage umfasst einen Brenner mit einem Außendurchmesser von 15 mm, der zur Einspeisung der vorgemischten Einsatzstoffe sechs axiale 4 mm-Bohrungen und zur Einspeisung von Sauerstoff eine zentrale 2 mm-Bohrung aufweist. Auf den Brenner ist ein 1,1 m langes Rohr aus Aluminiumoxid mit einem Innendurchmesser von 15 mm montiert, welches sich in einem elektrisch beheizten Ofen befindet. Die Ofentemperatur wird gleich der berechneten Reaktionstemperatur von 1300 °C gewählt, um Wärmeverluste zu minimieren. In zwei separate Dünnschichtverdampfer werden 1,93 kg / h Acetonitril und 0,19 kg / h Wasser dosiert und verdampft. Die Dämpfe werden mit 0,12 Nm³ / h Sauerstoff homogen gemischt und mit 120 °C durch die sechs axialen Bohrungen zugeführt. Durch die zentrale Bohrung werden 0,12 Nm³ / h Sauerstoff

- zugeführt, um die Flamme zu stabilisieren. Die Verweilzeit der Reaktionsgase bei der Reaktionstemperatur von 1300 °C beträgt rechnerisch 0,05 s. Danach wird das gebildete Spaltgas durch wassergekühlte Wände schnell auf etwa 150 °C abgekühlt und so die Gaszusammensetzung "eingefroren". Der Kühler weist einen 90° Bogen mit einem
- 5 Innendurchmesser von 29,7 mm auf, an den sich ein 485 mm langes gerades Stück mit einem Innendurchmesser von 20 mm anschließt. Die gekühlte Länge zwischen dem Ende des Reaktors und der Probenahmestelle beträgt insgesamt 670 mm. Anschließend wird die Zusammensetzung des Spaltgasgemischs bestimmt. HCN und NH₃ werden mittels eines
- 10 FT-IR-Spektrometers bestimmt, wobei zur Bestimmung von HCN das Spaltgas zuvor über P₂O₅ getrocknet wird, während NH₃ in dem wasserdampfhaltigen Gasgemisch bestimmt wird. CO, CO₂ und CH₄ werden mit ND-IR, CH₄, C₂H₂, C₂H₄ und C₂H₆ mit GC-FID und H₂ mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors bestimmt, wobei HCN, NH₃ und H₂O vorher mit NaOH bzw. P₂O₅ abgetrennt werden.
- 15 Es wurde die nachstehende Zusammensetzung ermittelt (in Vol.-%, bezogen auf das wasserfreie Gasgemisch):
- | | | |
|----|-------------------------------|-------|
| | HCN | 29 |
| | NH ₃ | 1,8 |
| 20 | CO | 28 |
| | CO ₂ | 1,4 |
| | H ₂ | 26 |
| | CH ₄ | 1,8 |
| | C ₂ H ₂ | 2 |
| 25 | C ₂ H ₄ | 0,1 |
| | C ₂ H ₆ | 0,001 |

Daraus ergibt sich eine HCN-Ausbeute von ca. 70 %, bezogen auf eingesetzten Stickstoff.

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff durch autotherme, nicht-katalytische Oxidation von einem oder mehreren stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen oder einem stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffgemisch, bei dem die stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe, ein sauerstoffhaltiges Gas, gegebenenfalls Ammoniak, gegebenenfalls Wasser, gegebenenfalls ein Stickoxide enthaltendes Gas und gegebenenfalls weitere, sich im wesentlichen inert verhaltende Einsatzgasbestandteile in eine Flammreaktionszone eingebracht werden, in der Flammreaktionszone und einer Nachreaktionszone bei einer Temperatur von 1000 bis 1800 °C während einer Reaktionszeit von 0,03 bis 0,3 s zu einem Spaltgas enthaltend mindestens die Bestandteile Cyanwasserstoff, Kohlenstoffoxide, Wasserstoff, Wasser, Ammoniak, Stickstoff, leichte Kohlenwasserstoffe und gegebenenfalls weitere Spaltgasbestandteile reagieren, wobei das atomare C/N-Verhältnis in den Reaktionszonen von 1 bis 7 beträgt und die atomare Luftzahl $\lambda_{\text{ato}} < 0,6$ ist, das Spaltgas abgekühlt und aufgetrennt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Ammoniak in die Flammreaktionszone eingebracht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe ein C/N-Verhältnis von 1 bis 5 aufweisen.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe ein C/N-Verhältnis von 5 bis 7 aufweisen.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe Rückstände sind.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Wasser in die Flammreaktionszone eingebracht wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sich im wesentlichen inert verhaltende weitere Einsatzgasbestandteile in die Flamme eingebracht werden.
- 5 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die sich im wesentlichen inert verhaltenden weiteren Einsatzgasbestandteile aus dem Spaltgas gewonnene Kohlenstoffoxide und/oder Wasserstoff umfassen.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass ein
10 Stickoxide enthaltendes Gas in die Flammreaktionszone eingebracht wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die
eingesetzten stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe oder
Kohlenwasserstoffgemische in flüssiger Form in die Flammreaktionszone
15 eingebracht werden.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten
stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe zu Flüssigkeitstropfen mit einem mittleren
Teilchendurchmesser von $< 100 \mu\text{m}$ zerstäubt werden.
20
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die
eingesetzten stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe oder
Kohlenwasserstoffgemische als wässrige Emulsion in die Flammreaktionszone
eingebracht werden.
25
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzte
wässrige Emulsion zu Flüssigkeitstropfen mit einem Teilchendurchmesser von $< 100 \mu\text{m}$ zerstäubt wird.
- 30 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die
eingesetzten stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe gasförmig in die Flamme
eingebracht werden.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die gasförmigen
stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe mit zumindest einem Teil der
35 Einsatzgasbestandteile, ausgewählt aus dem sauerstoffhaltigem Gas, Ammoniak,

dem Stickoxide enthaltendem Gas, Wasser und den sich im wesentlichen inert verhaltenden Einsatzgasbestandteilen, vorgemischt und das erhaltene Gasgemisch in die Flammreaktionszone eingebracht wird.

- 5 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass in den Reaktionszonen eine turbulente Strömung vorherrscht.
- 10 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das erhaltene Spaltgas mindestens die Bestandteile Cyanwasserstoff, Kohlenstoffoxide, Wasserstoff, Wasser, Ammoniak, Stickstoff und leichte Kohlenwasserstoffe enthält und die Auftrennung des erhaltenen Spaltgases die Schritt umfasst:
- (i) Abkühlung des Spaltgases auf eine Temperatur $< 300\text{ }^{\circ}\text{C}$;
 - 15 (ii) Abtrennung von Ammoniak als Ammoniumsulfat oder Amoniumphosphat durch Gaswäsche, wobei ein an Ammoniak abgereichertes Spaltgas erhalten wird;
 - (iii) Abtrennung von Cyanwasserstoff als wässrige Cyanwasserstoff-Lösung, wobei ein an Cyanwasserstoff und Ammoniak abgereichertes Restspaltgas erhalten wird;
 - 20 (iv) Gewinnung von Cyanwasserstoff aus der wässrigen Cyanwasserstoff-Lösung durch Destillation;
 - (v) gegebenenfalls teilweise Rückführung des Restspaltgases in die Flammreaktionszone.

FIG. 1

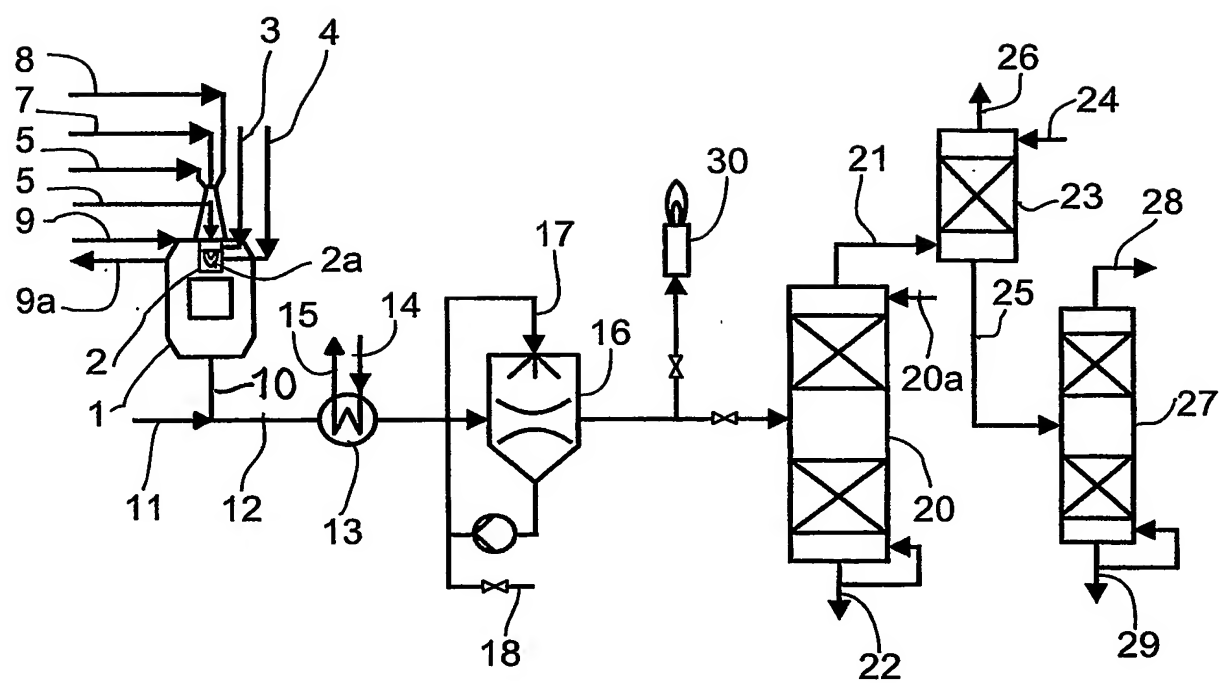


FIG.2B

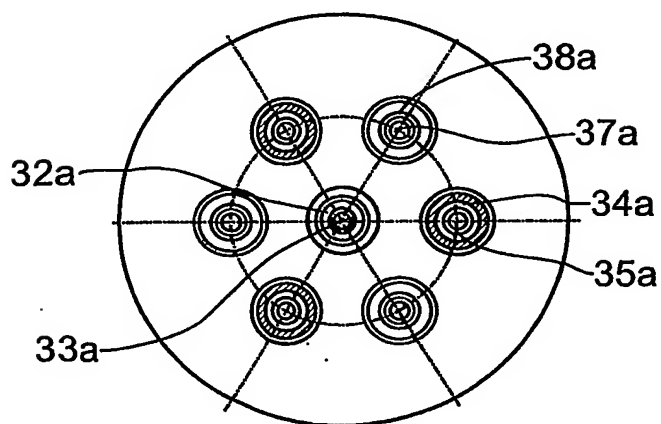


FIG.3

